



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : C08F 255/02, 255/00, 8/44, 8/46		(11) Numéro de publication internationale: WO 00/66641
A1		(43) Date de publication internationale: 9 novembre 2000 (09.11.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP00/03733 (22) Date de dépôt international: 25 avril 2000 (25.04.00) (30) Données relatives à la priorité: 9900309 29 avril 1999 (29.04.99) BE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): GAUTHY, Fernand [BE/BE]; Rue P. De Waet 38, B-1780 Wemmel (BE). (74) Mandataires: DUFRASNE, Eugène etc.; Département de la Propriété Industrielle, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).		(81) Etats désignés: AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Publiée Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: POLYOLEFINS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

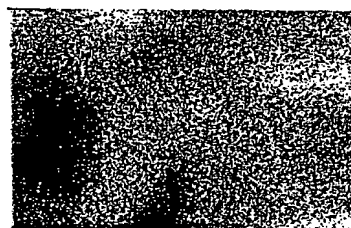
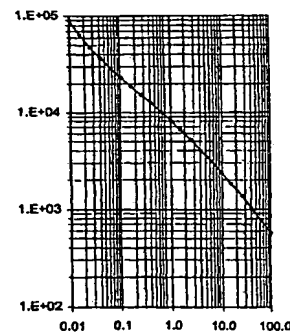
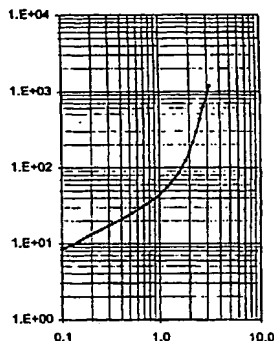
(54) Titre: POLYOLEFINES ET PROCÉDE POUR LEUR FABRICATION

## (57) Abstract

A method for the preparation of polyolefins comprising the following steps: a) grafting of acid groups onto polyolefins using a graftable monomer carrying at least one functional group chosen from a carbonyl and an acid anhydride, optionally in the presence of another graftable monomer carrying a vinyl unsaturation and, optionally one or more aromatic nuclei, b) purification consisting in eliminating at least part of the graftable monomer carrying at least one functional group chosen from a carbonyl and an acid anhydride and which has not reacted with the polyolefins, c) neutralization of the acid groups by at least one neutralizing agent. The invention also refers to a polyolefin thus obtained.

## (57) Abrégé

Procédé de préparation de polyoléfines comprenant les étapes de (a) greffage de groupes acides sur des polyoléfines au moyen d'un monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, éventuellement en présence d'un autre monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques; (b) épuration consistant à éliminer au moins une partie du monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, n'ayant pas réagi avec les polyoléfines; (c) neutralisation des groupes acides par au moins un agent neutralisant. Polyoléfine obtenue.



# *UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Polyoléfines et procédé pour leur fabrication

La présente invention concerne un procédé de préparation de polyoléfines présentant des propriétés rhéologiques et de compatibilisation particulières, ainsi que les polyoléfines résultantes et leur utilisation.

5 Les problèmes que posent les polymères en général, et les polyoléfines en particulier, concernent leur tenue en fondu insuffisante lors de leur mise en œuvre par extrusion.

Il est bien connu que la tenue en fondu du polyéthylène (PE) et du polypropylène (PP), définie par une viscosité élongationnelle élevée, est  
10 insuffisante pour certains types de mise en œuvre, tels que l'extrusion moussage, l'extrusion soufflage, le thermoformage et le soufflage, en particulier le soufflage 3D.

Des solutions proposées pour résoudre ce problème consistent à ramifier la structure macromoléculaire du PE ou du PP en créant des liaisons covalentes  
15 entre les macromolécules. Mais en pratique, les résines ramifiées fabriquées par couplage covalent souffrent toutes d'une tendance à la dégradation des ramifications sous l'influence du cisaillement inhérent à la mise en œuvre. D'autre part, une ramification covalente irréversible importante entraîne des ruptures d'écoulement limitant la productivité et/ou la qualité du produit fini.

20 Pour pouvoir augmenter la densité de connexion entre macromolécules sans être limité par la réticulation, il est possible d'apporter une part substantielle des ramifications via des liaisons ioniques réversibles. Ceci permet d'augmenter la tenue en fondu tout en conservant le caractère thermoplastique.

Le procédé révélé dans le brevet EP 0 086 159 propose la réticulation de  
25 polymères et de copolymères d' $\alpha$ -oléfines pour en améliorer les caractéristiques de résistance mécanique à chaud. Le greffage d'un acide carboxylique en présence d'un générateur de radicaux et la salification subséquente par des composés métalliques sont envisagés.

L'objectif de la présente invention est de proposer un procédé pour la  
30 préparation de polyoléfines présentant des propriétés améliorées en ce qui concerne notamment la tenue en fondu.

- 2 -

La présente invention concerne par conséquent un procédé de préparation de polyoléfines comprenant les étapes de

- a) greffage de groupes acides sur des polyoléfines au moyen d'un monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, éventuellement en présence d'un autre monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques,
- b) épuration consistant à éliminer au moins une partie du monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, n'ayant pas réagi avec les polyoléfines
- c) neutralisation des groupes acides par au moins un agent neutralisant.

Les polymères obtenus par le procédé conforme à la présente invention présentent des propriétés améliorées, notamment en ce qui concerne la tenue en fondu, grâce à l'introduction d'une étape supplémentaire d'épuration b). En effet, dans le cas des procédés de l'état de la technique, il subsiste dans le produit final toujours une partie plus ou moins importante de monomères greffables fonctionnels qui n'ont pas réagi pas avec les polyoléfines. La présence de ces monomères greffables fonctionnels qui n'ont pas réagi avec les polyoléfines c'est-à-dire qui n'ont pas été greffés sur les polyoléfines après l'étape a) peut être responsable entre autres d'une tenue en fondu insuffisante et de problèmes de coloration. Cette étape d'épuration b) a par conséquent comme objectif d'éliminer au moins une partie des monomères greffables fonctionnels n'ayant pas réagi avec les polyoléfines.

Une forme de réalisation avantageuse de la présente invention prévoit que l'étape d'épuration b) est effectuée par une des méthodes courantes et connues, de préférence par entraînement à l'acétone, par stripping à l'air chaud, par stripping à la vapeur d'eau, par stripping avec un gaz inerte ou par dégazage.

Le greffage des fonctions acides s'effectue, par exemple par voie radicalaire, sur des polyoléfines.

Les polyoléfines utilisables dans le procédé selon l'invention sont des polymères d'oléfines linéaires contenant de 2 à 8 atomes de carbone telles que l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène et le 1-octène. Les oléfines linéaires contiennent de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, plus particulièrement de 2 à 4 atomes de carbone.

Les polyoléfines peuvent être sélectionnées parmi les homopolymères des oléfines précitées et parmi les copolymères de ces oléfines, en particulier des

copolymères d'éthylène ou de propylène avec un ou plusieurs comonomères. Les comonomères sont avantageusement choisis parmi les oléfines décrites ci-dessus, parmi les dioléfinés comprenant de 4 à 18 atomes de carbone, telles que le 4-vinylcyclohexène, le dicyclopentadiène, le méthylène- et l'éthylidène-norbornène, le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 1,3-pentadiène.

De préférence, les polyoléfinés sont choisies parmi les polymères du propylène et les polymères de l'éthylène. De manière tout particulièrement préférée, les polyoléfinés sont choisies parmi l'homopolymère de l'éthylène, l'homopolymère du propylène, les copolymères de l'éthylène, les copolymères du propylène, les copolymères d'éthylène et de propylène et leurs mélanges.

Les polymères du propylène sont le plus souvent choisis parmi les homopolymères et les copolymères du propylène dont l'indice de fluidité (MFI), mesuré à 230 °C, sous une charge de 2,16 kg selon la norme ASTM D 1238 (1986) est compris entre 0,1 et 2000 dg/min, de préférence entre 0,1 et 500 dg/min, de manière particulièrement préférée entre 0,1 et 50 dg/min.

Les polymères de l'éthylène sont le plus souvent choisis parmi les homopolymères et les copolymères de l'éthylène présentant une masse volumique standard comprise entre 860 et 996 kg/m<sup>3</sup>, de préférence entre 915 et 960 kg/m<sup>3</sup>, de manière particulièrement préférée entre 936 et 953 kg/m<sup>3</sup> et un indice de fluidité (mesuré à 190 °C sous une charge de 5 kg selon la norme ISO 1133 (1991)) compris entre 0,01 et 2000 dg/min, de préférence entre 0,1 et 200 dg/min, de manière particulièrement préférée entre 1 et 40 dg/min.

Les polymères du propylène sont tout particulièrement préférés.

Le monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide peut être choisi par exemple parmi les acides insaturés mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés et les anhydrides insaturés d'acide mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés. Le monomère greffable comprend de préférence de 3 à 20 atomes de carbones. On peut citer comme exemples typiques l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide citraconique, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride crotonique et l'anhydride citraconique. L'anhydride maléique est tout particulièrement préféré.

La quantité de monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, mise en œuvre pour le greffage, dépend entre autres des propriétés qu'on vise à obtenir pour le

produit, de la quantité de générateur de radicaux mise en œuvre et donc du rendement de greffage et taux de greffage souhaité, de même que du temps de réaction. Elle est en général suffisante pour permettre une amélioration des propriétés du produit fini et se situera généralement entre 0,01 à 10 % en poids, 5  
préférentiellement entre 0,1 et 5 % en poids par rapport aux polyoléfines.

Le monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques comprend de préférence de 3 à 20 atomes de carbone. On peut citer comme exemples typiques le 1-dodécène, le styrène, la vinylpyridine, le divinylbenzène, le 1,4-hexadiène et leurs 10  
mélanges. On préfère tout particulièrement le styrène.

L'utilisation de ce monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques permet dans certains cas notamment d'augmenter le taux de greffage des polyoléfines.

Dans les cas où le monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique 15  
et éventuellement d'un de plusieurs noyaux aromatiques est utilisé, la proportion nécessaire de ce monomère dépend des propriétés visées et vaut en général 0,01 à 10 % en poids, de préférence 0,1 à 5 % en poids, par rapport aux polyoléfines.

Une forme particulièrement préférée du procédé de la présente invention prévoit que celui-ci est effectué en absence de monomère greffable porteur d'une 20  
insaturation vinylique et éventuellement d'un ou plusieurs noyaux aromatiques.

Un autre mode de réalisation de la présente invention a donc comme objet un procédé dans lequel le greffage de groupes acides est réalisé en présence d'un générateur de radicaux.

A titre de générateur de radicaux, on utilise de préférence un peroxyde 25  
organique, et plus particulièrement un alkylperoxyde. Parmi ceux-ci, on peut citer le peroxyde de t-butylcumyle, le 1,3-di(2-t-butylperoxyisopropyl)benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le di(t-butyl)peroxyde et le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)-3-hexyne. Le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) est particulièrement préféré.

Le générateur de radicaux est en général mis en œuvre dans le procédé 30  
selon l'invention en une quantité suffisante pour permettre d'effectuer le greffage. Par ailleurs, il est souhaitable que la quantité ne dépasse pas la quantité minimale nécessaire car tout excès de générateur de radicaux peut entraîner une dégradation de la polyoléfine. La quantité est habituellement au moins égale à 35  
0,0005 % en poids par rapport aux polyoléfines, elle est en particulier au moins égale à 0,001 % en poids, les valeurs d'au moins 0,005 % en poids étant les plus

avantageuses. En général, la quantité ne dépasse pas 3 % en poids par rapport aux polyoléfines, de préférence pas 0,5 % en poids, les valeurs d'au plus 0,15 étant les plus recommandées.

5 L'étape de neutralisation des groupes acides est réalisée de préférence par au moins un agent neutralisant qui englobe une partie cationique comprenant un ou plusieurs cations choisis parmi le groupe constitué des cations alcalins, des cations alcalino-terreux et des métaux de transition comme par exemple  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ . Parmi les cations alcalins, le  $\text{Na}^+$  est particulièrement préféré. Parmi les cations alcalino-terreux, le  $\text{Mg}^{++}$  est particulièrement préféré.

10 L'agent neutralisant englobe de préférence une partie anionique comprenant un ou plusieurs anions choisis parmi le groupe constitué des alcoolates, des carboxylates, des hydroxydes, des oxydes, des alkyles, des carbonates et des hydrogénocarbonates.

15 Des exemples d'agents neutralisants sont l'hydroxyde de sodium, l'oxyde de calcium, le carbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de sodium, le méthoxyde de sodium, l'acétate de sodium, l'éthoxyde de magnésium, l'acétate de zinc, le diéthylzinc, le butoxyde d'aluminium, le butoxyde de zirconium, et des composés semblables. L'hydroxyde de sodium et l'acétate de zinc sont particulièrement préférés.

20 La quantité d'agent neutralisant ajoutée dépend de l'utilisation prévue et donc des propriétés recherchées des polyoléfines. L'agent neutralisant est utilisé en une quantité de 10 % à 300 % de la valeur stœchiométrique par rapport aux groupes acides, de préférence en une quantité voisine de la stœchiométrie. Dans la pratique, la quantité d'agent neutralisant ajoutée se situera entre 0,1 et  
25 1000 méq/kg de polyoléfine greffée de groupes acides, de préférence entre 1 et 450 méq/kg de polyoléfine greffée, de manière plus que préférée entre 5 et 300 méq/kg, de manière tout particulièrement préférée entre 10 et 100 méq/kg en fonction du taux de greffage de la polyoléfine.

30 Une amélioration supplémentaire des propriétés du produit fini peut être atteinte en faisant suivre l'étape c) d'une étape d'épuration d) consistant à éliminer les produits de la réaction de neutralisation des fonctions acides greffées. Cette étape d'épuration peut être effectuée par toutes les méthodes courantes et connues, de préférence par stripping à la vapeur d'eau, par stripping à l'air chaud ou par dégazage, de préférence par dégazage sous vide. Cette épuration est  
35 souvent indispensable car elle permet de déplacer l'équilibre de la réaction de neutralisation.

Pour effectuer le greffage des groupes acides et éventuellement les étapes suivantes, on peut utiliser tous les dispositifs connus à cet effet. Ainsi on peut travailler indifféremment avec des malaxeurs de type externe ou interne. Les malaxeurs de type interne sont les plus appropriés et parmi ceux-ci les malaxeurs discontinus BRABENDER® et les malaxeurs continus, tels que les extrudeuses.

5 Une extrudeuse dans le sens de la présente invention comporte au moins les parties suivantes : une zone d'alimentation et à sa sortie une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression, cette dernière forçant la masse fondue à passer au travers de la zone d'évacuation.

10 L'extrusion réactive est un procédé connu et pratiqué pour le greffage de groupes fonctionnels et par conséquent, dans une forme de réalisation préférée du procédé conforme à la présente invention, l'étape de greffage est réalisée dans une extrudeuse, technique généralement appelée "greffage par extrusion réactive" ou "extrusion réactive". De manière préférée, les étapes a) et c) du procédé sont

15 réalisées dans une extrudeuse.

Une extrudeuse particulièrement préférée pour la réalisation du procédé selon l'invention est constituée d'un alliage résistant à la corrosion. Un alliage particulièrement préféré est un alliage constitué majoritairement de nickel ou de cobalt.

20 D'une manière particulièrement préférée, toutes les étapes sont réalisées selon un procédé en continu comportant une seule mise à fusion des polyoléfines et d'une manière plus que préférée toutes les étapes peuvent être réalisées en une seule extrusion dans une extrudeuse qui comporte en général, en plus des zones citées ci-dessus, facultativement, un ou plusieurs dispositifs d'alimentation en

25 différé pour l'introduction séparée de la ou des polyoléfines, des monomères greffables porteurs d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, du générateur de radicaux et/ou du stabilisant, un ou plusieurs éléments de vis permettant la propagation de la matière à extruder, une ou plusieurs zones d'échauffement permettant la fusion des constituants et, le cas

30 échéant, une ou plusieurs zones de dégazage pour la ou les étapes d'épuration. Ces zones de dégazage doivent être isolées des zones d'injection de réactifs par un bouchon de matière fondue que l'on réalise généralement via des paires d'éléments de vis gauches par rapport au sens du transport. La zone d'évacuation peut en

35 outre être suivie d'un dispositif de granulation ou d'un dispositif donnant à la matière extrudée une forme profilée, telle qu'un film, un tuyau, une feuille, etc.,



ou d'un dispositif donnant à la matière extrudée une forme profilée expansée par l'ajout d'un agent extenseur.

L'agent extenseur, utilisé aux fins de la présente invention, est choisi parmi les agents extenseurs habituellement utilisés pour générer des cellules dans les matières plastiques, tels que décrits dans l'ouvrage intitulé Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, second edition, vol. 2, 1985, p. 434 - 446. L'agent extenseur peut être un agent extenseur du type chimique ou du type physique. De préférence, l'agent extenseur est du type physique comme par exemple les alcanes (butane, propane, isobutane, pentane), des hydrofluorocarbones, le dioxyde de carbone ou leurs mélanges.

Dans la pratique, un procédé particulièrement préféré, conforme à la présente invention, peut comprendre les étapes de

- i) introduction et fusion de la (des) polyoléfine(s)
- ii) introduction des monomères greffables porteurs d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, du générateur de radicaux et éventuellement du monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques,
- iii) greffage des monomères greffables porteurs d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide
- iv) élimination des monomères greffables porteurs d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide n'ayant pas réagi, en excès
- v) introduction facultative d'un stabilisant
- vi) introduction de l'agent neutralisant
- vii) élimination de l'anion provenant de l'agent neutralisant, et
- viii) granulation ou extrusion d'une forme profilée, éventuellement expansée.

La température du procédé est supérieure à la température de fusion et inférieure à la température de décomposition de la polyoléfine et de la polyoléfine greffée, le cas échéant si possible à une température optimale pour le générateur de radicaux. La température dépend dès lors de la nature des constituants du mélange réactionnel et sera en général d'au moins 100 °C, le plus souvent au moins 130 °C, en particulier au moins 140 °C. Généralement on travaille à une température ne dépassant pas 400 °C, le plus souvent pas 300 °C et plus particulièrement pas 250 °C.

La durée nécessaire pour effectuer les différentes étapes du procédé conforme à la présente invention, en l'occurrence le greffage et/ou l'épuration préalable, la neutralisation et/ou l'épuration finale dépend des quantités mises en œuvre des réactifs, de la température, de la nature des réactifs engagés, du type de réacteur (par exemple de l'extrudeuse) utilisé. Elle est généralement de 1  
5 seconde à 1 heure, de préférence de 5 secondes à 30 minutes, plus particulièrement de 10 secondes à 10 minutes.

Au cours du procédé, on peut incorporer à un moment quelconque un ou plusieurs additifs usuels des polyoléfines, tels que par exemple des agents  
10 stabilisants, des additifs anti-oxydants, des agents antistatiques, des colorants organiques ou minéraux et des matières de charge, etc. pour autant qu'ils n'interfèrent pas avec le greffage des groupes acides.

Dans une forme préférée du procédé selon l'invention, au moins un stabilisant est ajouté pendant le procédé.

De préférence, le stabilisant mis en œuvre dans le procédé de la présente invention est choisi parmi les composés comprenant un groupement phénol stériquement encombré, parmi les composés phosphorés et parmi leurs mélanges. Il s'agit par exemple de substances, telles que le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, le pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate), le tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite ou du mélange  
20 de pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate) et de tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite, de préférence en quantités égales. Le stabilisant préféré est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

L'invention concerne aussi les polyoléfines résultant du procédé selon  
25 l'invention.

L'invention concerne en outre des polyoléfines comportant des groupes acides partiellement neutralisés présentant un indice de fluidité en fondu de 0,001 à 1000 dg/min et une tenue en fondu améliorée caractérisée par une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle et par une augmentation de la  
30 viscosité dynamique aux basses fréquences de cisaillement.

Les polyoléfines sont celles identifiées ci-dessus.

L'indice de fluidité en fondu des polyoléfines comportant des groupes acides partiellement neutralisés est habituellement de 0,001 à 1000 dg/min, de préférence entre 0,01 et 100 dg/min, de manière particulièrement préférée entre  
35 0,1 et 50 dg/min, l'indice de fluidité étant mesuré à 230 °C sous un poids de 2,16 kg pour les polymères du propylène selon la norme ASTM D 1238 (1986) et

à 190 °C sous un poids de 5 kg pour les polymères de l'éthylène selon la norme ISO 1133 (1991).

De préférence, les polyoléfines selon l'invention se caractérisent par des agrégats ioniques présentant une forme analogue à celle d'une grappe de raisins dont la taille est comprise entre 10 et 500 nm et dont les raisins ont une dimension inférieure à 50 nm.

Les grappes de raisins ont habituellement une taille supérieure à 10 nm, de préférence supérieure à 50 nm.

Les grappes de raisins ont habituellement une taille inférieure à 500 nm, de préférence inférieure à 200 nm.

Les raisins constituant la grappe ont habituellement une dimension inférieure à 50 nm, de préférence inférieure à 25 nm, de manière particulièrement préférée inférieure à 10 nm.

Les polyoléfines trouvent une application intéressante dans la préparation de mousses, notamment des mousses polypropylène et de mousses polyéthylène haute densité fabriquées par extrusion moussage. En particulier, les polyoléfines trouvent une application intéressante dans l'obtention d'objets façonnés par extrusion moussage, thermoformage ou soufflage, en particulier par soufflage 3D. Un autre domaine d'application est l'amélioration de l'adhésion dans les applications de compatibilisation, multicouches et de scellage.

L'invention porte également sur le procédé d'extrusion moussage selon lequel l'extrusion moussage est réalisée de manière consécutive au procédé de préparation des polyoléfines.

Par l'expression "de manière consécutive", on entend qu'il n'y a qu'une seule mise à fusion des polyoléfines pour le procédé de préparation des polyoléfines et le procédé d'extrusion moussage.

L'exemple suivant sert à illustrer la présente invention sans pour autant en limiter la portée.

#### Exemple

La résine utilisée est un copolymère statistique de propylène et d'éthylène vendu sous la marque ELTEX® P KS 001 PF et elle est caractérisée par :

- un MFI (indice de fluidité en fondu mesuré selon la norme ASTM D 1238 (1986) à 230 °C sous une charge de 2,16 kg) de 4,5 dg/min,
- une température de fusion de 134 °C (mesurée par la technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ISO FDIS 11357-3 (1999), au deuxième passage et avec une vitesse de balayage de 10 K/min) et

- 10 -

- une teneur en C2 total (mesurée par spectrométrie infrarouge) de 4,6 %.

Le débit d'alimentation de la résine dans l'extrudeuse est de 5 kg/h.

L'extrudeuse est une CLEXTRAL BC21 à doubles vis co-rotatives. Le diamètre des vis est de 25 mm et leur longueur est 1200 mm. La vitesse de rotation des vis est de 300 rpm (rotations par minute). Le fourreau est constitué de 12 éléments de fourreaux (zones) disposant chacun d'une régulation en température distincte.

Les 12 zones sont respectivement :

1. zone d'alimentation en résine via une trémie, le débit de résine est de 5 kg/h et la température de la zone de 80 °C
2. zone de compression avant fusion (température : 180 °C)
3. zone de malaxage pour la fusion (température : 200 °C)
4. zone d'injection de la solution d'anhydride maléique et du peroxyde dans l'acétone (température : 200 °C). La solution d'anhydride maléique dans l'acétone à une concentration de 187,5 g/litre est introduite avec un débit de 200 ml/h. La solution du peroxyde DHPP dans l'acétone, à une concentration de 30 g/litre, est introduite avec un débit de 100 ml/h. Cette zone est rendue relativement étanche en amont par un élément à contre-filet et en aval par un élément contre-filet rainuré. Ces contre-filets freinent l'avancement de la matière fondue et induisent un bouchon dynamique,
5. zone de dégazage des réactifs non convertis dans la zone 4 et de l'acétone (température : 240 °C)
6. zone d'injection de la solution de stabilisant 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène dans l'acétone à une concentration de 75 g/litre. La solution est introduite avec un débit de 200 ml/h. La température de la zone est 240 °C
7. zone complémentaire de dégazage des réactifs non convertis dans la zone 4 et de l'acétone (température : 240 °C)
8. zone d'injection de l'acétate de zinc en solution aqueuse à une concentration de 220 g d'acétate de zinc par litre de solution aqueuse. Le débit d'introduction est de 200 ml/h et la température de la zone est de 180 °C.
9. zone de dégazage pour l'élimination de l'eau et de l'acide acétique (température : 240 °C)
10. zone de mélange (température : 240 °C)
11. zone de dégazage complémentaire pour l'élimination de l'eau et de l'acide acétique (température : 240 °C)

- 11 -

12. zone de compression pour forcer la matière à travers la filière (température : 200 °C).

Après ces 12 zones fourreaux, une filière permet la transformation de la masse fondue en un jonc qui est refroidi et transformé en granules.

5 Le polymère final est caractérisé par un MFI de 7,4 dg/min. On le caractérise aussi par les techniques RME, ARES et microscopie électronique par transmission comme indiqué ci-dessous.

La viscosité élongationnelle du polymère considéré est déterminée au moyen d'un rhéomètre commercialisé par RHEOMETRICS sous la dénomination  
10 RME (RHEOMETRICS ELONGATIONAL RHEOMETER FOR MELTS). L'échantillon (55x9x2 mm) est obtenu par extrusion et est soumis à une procédure de relaxation avant les mesures. La courbe reprise à la Figure 1 (Diagramme RME) représente la variation, à 190 °C de la viscosité élongationnelle à l'état fondu (exprimée en kPa.s) en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient  
15 d'élongation (exprimé en s<sup>-1</sup>) de 1.

Le polymère produit dans l'exemple présente une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps caractéristique d'un durcissement structural sous contrainte (tenue en fondu).

La viscosité dynamique, est déterminée au moyen d'un rhéogoniomètre à  
20 déformation imposée, commercialisé par RHEOMETRICS sous la dénomination ARES (ADVANCED RHEOLOGICAL EXPANSION SYSTEM). Les mesures sont réalisées sur l'échantillon, placé entre 2 plateaux parallèles et soumis à une déformation, d'un diamètre de 25 mm et d'une épaisseur de 2 mm coupé dans une plaque pressée. La courbe reprise à la Figure 2 (Diagramme ARES) représente la  
25 variation, à 170 °C, de la viscosité dynamique exprimée en Pa.s en fonction de la fréquence exprimée en rad/s.

Le polymère produit dans l'exemple se caractérise par une augmentation de la viscosité dynamique aux basses fréquences.

La microscopie électronique par transmission est réalisée au moyen d'un  
30 microscope ZEISS EM 910. L'examen a été effectué sur des coupes ultramicrotomiques d'environ 90 nm.

La figure 3 représente la photographie obtenue par microscopie électronique par transmission. On peut y voir des agrégats ioniques présentant une forme analogue à celle d'une grappe de raisins dont la taille est de l'ordre de  
35 100 à 200 nm et les raisins ont une dimension de l'ordre de 10 nm.

- 12 -

Des analyses réalisées par microanalyse X au moyen d'un système LINK eXL II attaché au microscope ZEISS EM 910 mettent clairement en évidence la présence de zinc dans les agrégats ioniques, en particulier dans les raisins constituant la grappe.

## REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation de polyoléfines comprenant les étapes de

- 5 a) greffage de groupes acides sur des polyoléfines au moyen d'un monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, éventuellement en présence d'un autre monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques,
- 10 b) épuration consistant à éliminer au moins une partie du monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, n'ayant pas réagi avec les polyoléfines
- c) neutralisation des groupes acides par au moins un agent neutralisant.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'épuration b) est effectuée par entraînement à l'acétone, par stripping à l'air chaud, par stripping à la vapeur d'eau, par stripping avec un gaz inerte ou par dégazage.

15

3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les polyoléfines sont choisies parmi les polymères du propylène et les polymères de l'éthylène.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide est l'anhydride maléique.

20

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide est ajouté en une quantité de 0,01 à 10 % en poids par rapport aux polyoléfines.

25

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est effectué en absence de monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques.

30

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le greffage de groupes acides est réalisé en présence d'un générateur de radicaux.

5 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent neutralisant englobe une partie cationique comprenant un ou plusieurs cations choisis parmi le groupe constitué des cations alcalins, des cations alcalino-terreux, du  $Zn^{2+}$ , de l' $Al^{3+}$  et du  $Zr^{4+}$ .

10 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent neutralisant englobe une partie anionique comprenant un ou plusieurs anions choisis parmi le groupe constitué des alcoolates, des carboxylates, des hydroxydes, des oxydes, des alkyles, des carbonates et des hydrogénocarbonates.

10 - Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'agent neutralisant est l'hydroxyde de sodium ou l'acétate de zinc.

15 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent neutralisant est ajouté en une quantité de 0,1 à 1000 méq/kg de polyoléfines greffées de groupes acides.

20 12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape c) est suivie d'une étape d'épuration d) consistant à éliminer les produits de la réaction de neutralisation des fonctions acides greffées.

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape d'épuration d) est effectuée par stripping à la vapeur d'eau, par stripping à l'air chaud ou par dégazage.

25 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les étapes a) et c) sont réalisées dans une extrudeuse.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'extrudeuse est constituée d'un alliage résistant à la corrosion.

30 16 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que toutes les étapes sont réalisées selon un procédé en continu comportant une seule mise à fusion des polyoléfines.



- 15 -

17 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un ou plusieurs additifs sont ajoutés pendant le procédé.

18 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un stabilisant est ajouté pendant le procédé.

5           19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi les composés comprenant un groupement phénol stériquement encombré, parmi les composés phosphorés et parmi leurs mélanges.

20 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le stabilisant est un mélange de pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl-propionate) et de tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite.

10

21 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le stabilisant est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

22 - Polyoléfines comportant des groupes acides partiellement neutralisés présentant un indice de fluidité en fondu de 0,001 à 1000 dg/min et une tenue en fondu améliorée caractérisée par une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle et par une augmentation de la viscosité dynamique aux basses fréquences de cisaillement.

15

23 - Polyoléfines selon la revendication 22 caractérisées par des agrégats ioniques présentant une forme analogue à celle d'une grappe de raisins dont la taille est comprise entre 10 et 500 nm et dont les raisins ont une dimension inférieure à 50 nm.

20

24 - Utilisation de polyoléfines selon l'une quelconque des revendications 22 et 23 ou obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, pour l'obtention d'objets façonnés par extrusion moulage, thermoformage ou soufflage.

25

25 - Utilisation de polyoléfines selon l'une quelconque des revendications 22 et 23 ou obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans des applications de compatibilisation, de scellage et multicouches.

- 16 -

26 - Procédé d'extrusion moussage, caractérisé en ce que l'extrusion moussage est réalisée de manière consécutive au procédé de préparation des polyoléfinés selon les revendications 1 à 21.

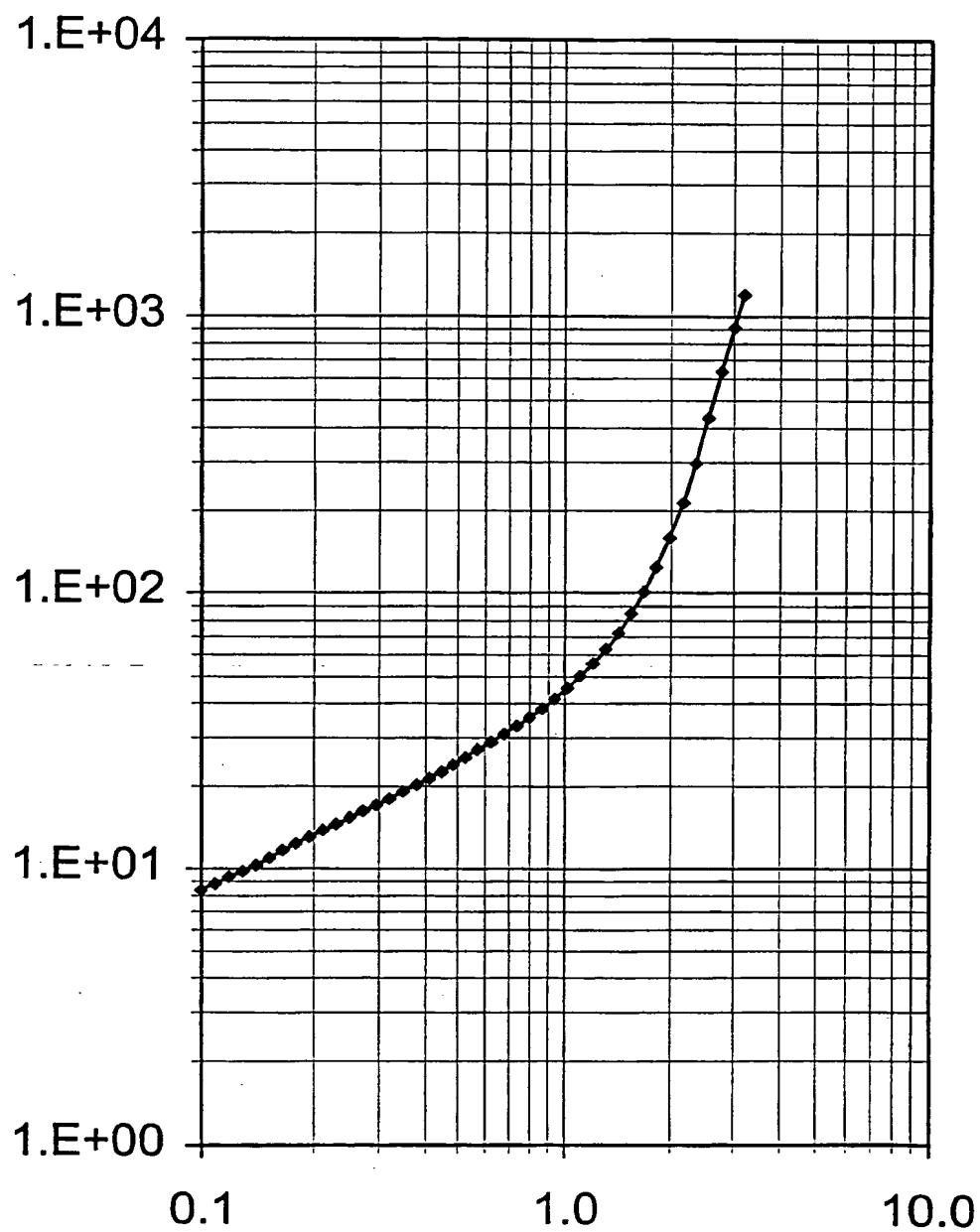
*Fig. 1*

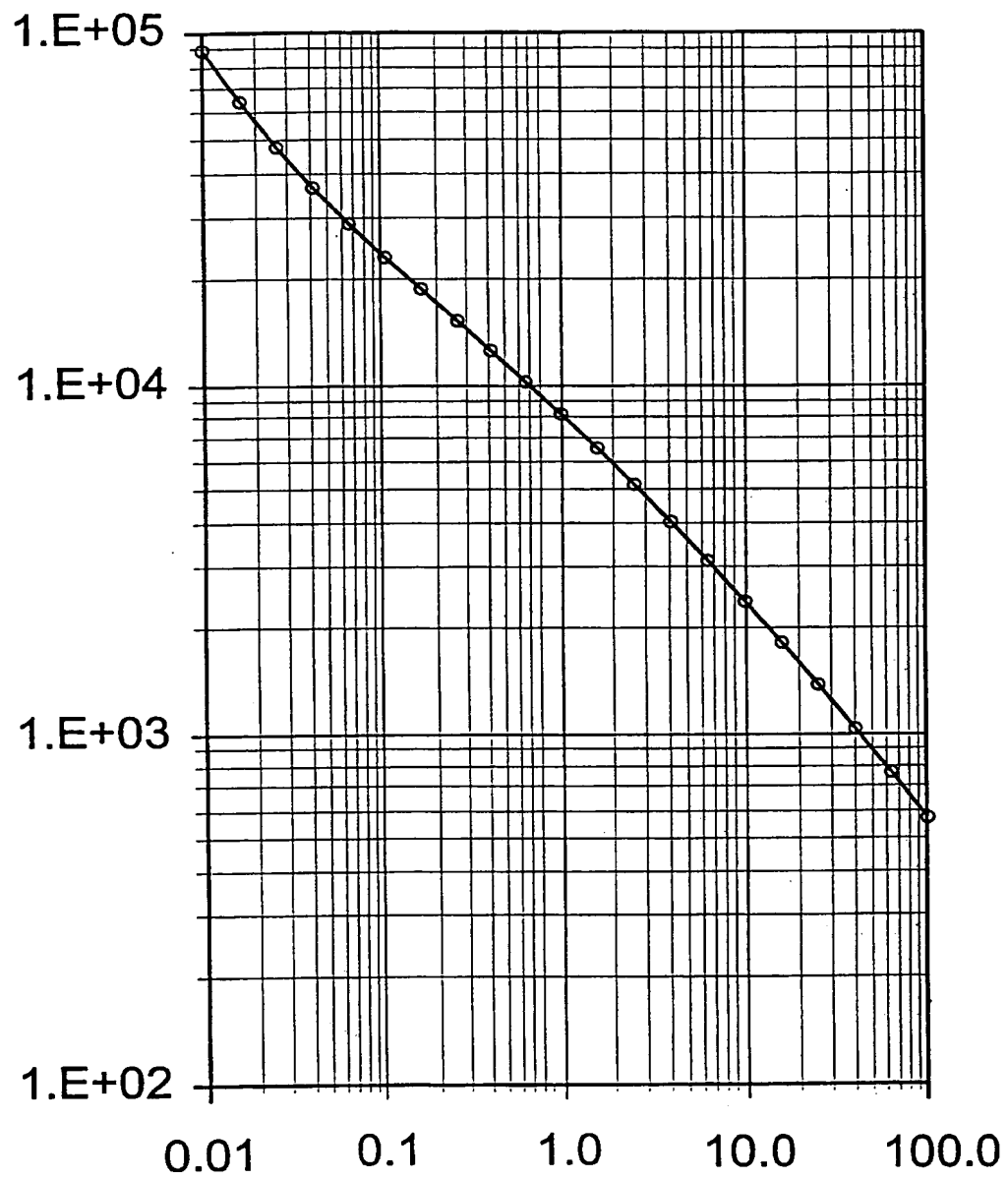
Fig. 2

FIG. 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: ational Application No  
PCT/EP 00/03733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F255/02 C08F255/00 C08F8/44 C08F8/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 659 784 A (SOLVAY) 28 June 1995 (1995-06-28)	1-20, 22-26
Y	page 3, line 56 – page 4, line6; page 4, line 44 – page 5, line7; page 3, lines 1-2; page 13, line 46; example 8; page 11, lines 8-19; page 9, lines 29-37; page 5, lines 24-56	21
X	EP 0 202 921 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 26 November 1986 (1986-11-26) page 1, line 17 – page 4, line 1; page 4, line 15 – page 5, line17; page 6, line 5 – page 10, line 13	1-5, 7-18, 22-26

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 2000

Date of mailing of the international search report

25/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03733

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 370 736 A (DU PONT CANADA) 30 May 1990 (1990-05-30)  page 2, line 42 – page 3, line 22; page 4, line 45 – page 5, line 7; page 3, line 45 – page 4, line 10; table 1; abstract ----	1-5, 7-11, 14, 16-18, 22-26
Y	US 4 668 721 A (SELTZER RAYMOND ET AL) 26 May 1987 (1987-05-26) column 15, lines 4-5; claims 10-12 ----	21
A	EP 0 849 318 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 24 June 1998 (1998-06-24) claims 1, 8; page 2, line 23 – page 3, line 46; examples 1-5 ----	1, 3-7, 9, 11, 14, 16-21
P, A	EP 0 939 089 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 1 September 1999 (1999-09-01) page 4, lines 38-43 page 4, line 13-20; example 1 ----	1-26
A	US 5 698 637 A (AAERILAE JARI) 16 December 1997 (1997-12-16) the whole document ----	1-26
A	WO 94 15981 A (NESTE OY ; AEAERILAE JARI (FI)) 21 July 1994 (1994-07-21) abstract; claims 1-9 -----	1-26

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. tional Application No

PCT/EP 00/03733

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0659784 A	28-06-1995	BE 1007888 A BR 9405248 A CA 2139015 A DE 69420825 D DE 69420825 T EP 0926171 A ES 2139048 T JP 7216032 A US 5650468 A US 5969050 A	14-11-1995 01-08-1995 28-06-1995 28-10-1999 27-04-2000 30-06-1999 01-02-2000 15-08-1995 22-07-1997 19-10-1999
EP 0202921 A	26-11-1986	JP 61266411 A US 4698395 A	26-11-1986 06-10-1987
EP 0370736 A	30-05-1990	CA 2003614 A DE 68907320 D DE 68907320 T US 5137975 A	23-05-1990 29-07-1993 23-12-1993 11-08-1992
US 4668721 A	26-05-1987	US 4590231 A CA 1272832 A DE 3469747 D EP 0138767 A HK 77890 A JP 1893296 C JP 6018936 B JP 60101132 A SG 63090 G US 4649221 A US 4691015 A	20-05-1986 14-08-1990 14-04-1988 24-04-1985 05-10-1990 26-12-1994 16-03-1994 05-06-1985 23-11-1990 10-03-1987 01-09-1987
EP 0849318 A	24-06-1998	US 5859104 A AU 4845797 A BR 9706377 A CA 2225141 A CN 1185459 A JP 10176093 A	12-01-1999 25-06-1998 18-05-1999 19-06-1998 24-06-1998 30-06-1998
EP 0939089 A	01-09-1999	US 6046273 A AU 1845499 A BR 9900840 A CN 1227229 A JP 11292939 A	04-04-2000 09-09-1999 21-12-1999 01-09-1999 26-10-1999
US 5698637 A	16-12-1997	FI 925965 A AT 176792 T AU 679953 B AU 5652694 A DE 69323567 D DE 69323567 T EP 0729481 A ES 2127374 T WO 9415981 A JP 8505181 T NO 952590 A	01-07-1994 15-03-1999 17-07-1997 15-08-1994 25-03-1999 26-08-1999 04-09-1996 16-04-1999 21-07-1994 04-06-1996 28-06-1995
WO 9415981 A	21-07-1994	FI 925965 A AT 176792 T	01-07-1994 15-03-1999



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03733

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9415981 A		AU 679953 B	17-07-1997
		AU 5652694 A	15-08-1994
		DE 69323567 D	25-03-1999
		DE 69323567 T	26-08-1999
		EP 0729481 A	04-09-1996
		ES 2127374 T	16-04-1999
		JP 8505181 T	04-06-1996
		NO 952590 A	28-06-1995
		US 5698637 A	16-12-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Office Internationale No

PCT/EP 00/03733

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C08F255/02 C08F255/00 C08F8/44 C08F8/46		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08F C08L C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 659 784 A (SOLVAY) 28 juin 1995 (1995-06-28)	1-20, 22-26
Y	* page 3, ligne 56 - page 4, ligne 6 ; page 4, ligne 44 - page 5, ligne 7 ; page 3, ligne 1-2 ; page 13, ligne 46 ; example 8 ; page 11, ligne 8-19 ; page 9, ligne 29 - 37 ; page 5, ligne 24-56 *	21
X	EP 0 202 921 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 26 novembre 1986 (1986-11-26)  * page 1, ligne 17 - page 4, ligne 1 ; page 4, ligne 15 - page 5, ligne 17 ; page 6, ligne 5 - ligne 10, ligne 13 *  --- -/--	1-5, 7-18, 22-26
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "C" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  7 juillet 2000		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  25/07/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Hammond, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No  
PCT/EP 00/03733

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 370 736 A (DU PONT CANADA) 30 mai 1990 (1990-05-30)  * page 2, ligne 42 - page 3, ligne 22 ; page 4, ligne 45 - page 5, ligne 7 ; page 3, ligne 45 - page 4, ligne 10 ; table 1 ; abrégé *	1-5, 7-11,14, 16-18, 22-26
Y	US 4 668 721 A (SELTZER RAYMOND ET AL) 26 mai 1987 (1987-05-26) * colonne 15, ligne 4-5 ; revendications 10-12 *	21
A	EP 0 849 318 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 24 juin 1998 (1998-06-24)  * revendications 1,8 ; page 2, ligne 23 - page 3, ligne 46 ; exemples 1-5 *	1,3-7,9, 11,14, 16-21
P,A	EP 0 939 089 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 1 septembre 1999 (1999-09-01) * page 4, ligne 38-43 * page 4, ligne 13-20; exemple 1	1-26
A	US 5 698 637 A (AAERILAE JARI) 16 décembre 1997 (1997-12-16) le document en entier	1-26
A	WO 94 15981 A (NESTE OY ; AEAERILAE JARI (FI)) 21 juillet 1994 (1994-07-21) abrégé; revendications 1-9	1-26

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Office Internationale No  
PCT/EP 00/03733

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0659784 A	28-06-1995	BE 1007888 A	14-11-1995
		BR 9405248 A	01-08-1995
		CA 2139015 A	28-06-1995
		DE 69420825 D	28-10-1999
		DE 69420825 T	27-04-2000
		EP 0926171 A	30-06-1999
		ES 2139048 T	01-02-2000
		JP 7216032 A	15-08-1995
		US 5650468 A	22-07-1997
		US 5969050 A	19-10-1999
EP 0202921 A	26-11-1986	JP 61266411 A	26-11-1986
		US 4698395 A	06-10-1987
EP 0370736 A	30-05-1990	CA 2003614 A	23-05-1990
		DE 68907320 D	29-07-1993
		DE 68907320 T	23-12-1993
		US 5137975 A	11-08-1992
US 4668721 A	26-05-1987	US 4590231 A	20-05-1986
		CA 1272832 A	14-08-1990
		DE 3469747 D	14-04-1988
		EP 0138767 A	24-04-1985
		HK 77890 A	05-10-1990
		JP 1893296 C	26-12-1994
		JP 6018936 B	16-03-1994
		JP 60101132 A	05-06-1985
		SG 63090 G	23-11-1990
		US 4649221 A	10-03-1987
EP 0849318 A	24-06-1998	US 4691015 A	01-09-1987
		US 5859104 A	12-01-1999
		AU 4845797 A	25-06-1998
		BR 9706377 A	18-05-1999
		CA 2225141 A	19-06-1998
		CN 1185459 A	24-06-1998
		JP 10176093 A	30-06-1998
EP 0939089 A	01-09-1999	US 6046273 A	04-04-2000
		AU 1845499 A	09-09-1999
		BR 9900840 A	21-12-1999
		CN 1227229 A	01-09-1999
		JP 11292939 A	26-10-1999
US 5698637 A	16-12-1997	FI 925965 A	01-07-1994
		AT 176792 T	15-03-1999
		AU 679953 B	17-07-1997
		AU 5652694 A	15-08-1994
		DE 69323567 D	25-03-1999
		DE 69323567 T	26-08-1999
		EP 0729481 A	04-09-1996
		ES 2127374 T	16-04-1999
		WO 9415981 A	21-07-1994
		JP 8505181 T	04-06-1996
		NO 952590 A	28-06-1995
WO 9415981 A	21-07-1994	FI 925965 A	01-07-1994
		AT 176792 T	15-03-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Organisation Mondiale de l'Intellectuelle No

PCT/EP 00/03733

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9415981 A		AU 679953 B	17-07-1997
		AU 5652694 A	15-08-1994
		DE 69323567 D	25-03-1999
		DE 69323567 T	26-08-1999
		EP 0729481 A	04-09-1996
		ES 2127374 T	16-04-1999
		JP 8505181 T	04-06-1996
		NO 952590 A	28-06-1995
		US 5698637 A	16-12-1997
-----			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**